

DOI: 10.33184/dokbsu-2020.5.1

Моделирование процесса окислительной регенерации с учетом влияния паров воды

И. М. Губайдуллин^{1,2*}, О. В. Дубинец²¹Институт нефтехимии и катализа ИНК УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, улица Космонавтов, 1.

*Email: irekmars@mail.ru

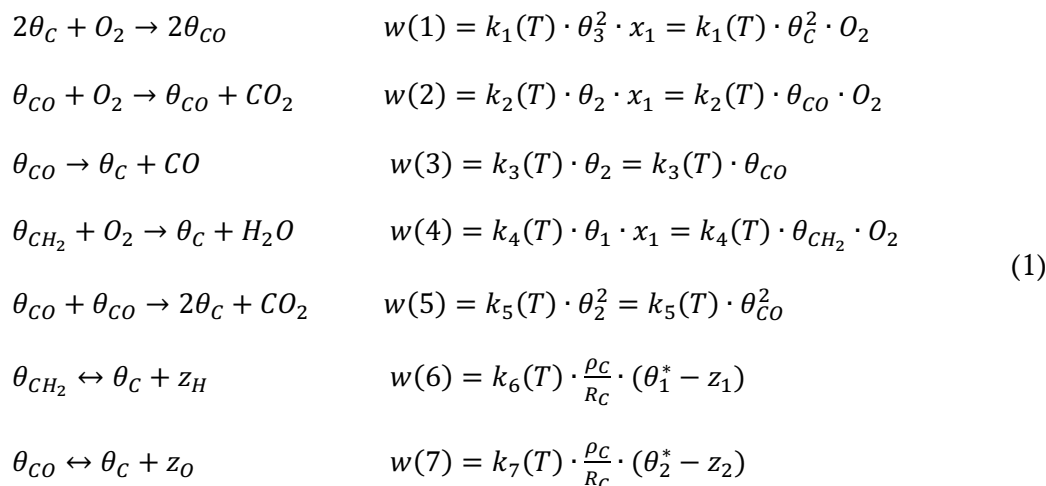
Статья посвящена исследованию и моделированию процесса окислительной регенерации закоксованных катализаторов каталитического крекинга. Известно, что при проведении гетерогенно-каталитических процессов активность используемых катализаторов снижается вследствие образования коксовых отложений на их активной поверхности. Поэтому осуществление регенерации становится важным этапом, решающим проблему дезактивации катализаторов. Стадия регенерации характеризуется взаимодействием углерода с кислородом, а также паров воды под воздействием высоких температур. Но следует помнить, что выжиг коксовых отложений не начинается сразу после подачи кислорода. Сначала накапливается промежуточное нестабильное соединение углерода с кислородом. После индукционного периода происходит горение кокса, сопровождающееся образованием окиси и двуокиси углерода. В ходе исследования проводилось варьирование начальных концентраций кислорода и паров воды и учитывалось их влияние на скорость протекания процесса. Очень важно, чтобы любой промышленный процесс не наносил ущерб экологии окружающей среды, поэтому важно следить за выделяющимися газами в ходе процесса. Анализ данных показывает, что при добавлении воды в ходе регенерации скорость горения углерода будет осуществляться быстрее, чем при продувке кислородом. Количество выделяющегося угарного газа при добавлении воды меньше.

Ключевые слова: выжиг кокса, химическая реакция, кинетическая модель, математическое моделирование.

Математическая модель включает в себя совокупность математических зависимостей, отражающих сущность химического процесса и связывающая его физико-химические, режимные и управляющие параметры с конструктивными особенностями реактора. Математическая модель химического реактора состоит из кинетических уравнений [3].

Кинетическая модель процесса выжигания кокса представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость от температуры, давления, концентраций реагентов, участвующих в реакции [3].

Рассмотрим процесс выжигания кокса с влиянием кислорода на скорость протекания процесса. Тогда схема химических превращений, описывающая окисление коксовых отложений усредненной формулы CH_n , и соответствующие ей кинетические уравнения скоростей стадий имеют вид [3]:



где $\theta_C = \theta_3$ – свободная углеродная поверхность; $\theta_{CO} = \theta_2$ – кислород-углеродный комплекс; $\theta_{CH_2} = \theta_1$ – водород-углеродный комплекс; $x_1 = O_2$ – концентрация кислорода в газовой фазе, [мольные доли]; $k_i(T)$ – константы скорости, зависящие от температуры, [зависят от скоростей реакций]; w_i – скорости реакций: для $w(1)$ – $w(5)$ – $\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}\right]$, $w(6)$ – $w(7)$ – $\left[\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}\right]$; ρ_C – плотность кокса, $\left[\frac{\text{г}}{\text{г}}\right]$; R_C – средний радиус коксовых гранул, [м]; $z_1 = z_{H_2}$ – концентрация водорода в объеме коксовых отложений, $\left[\frac{\text{г}}{\text{г}}\right]$; $z_2 = z_O$ – концентрация кислорода в объеме коксовых отложений, $\left[\frac{\text{г}}{\text{г}}\right]$; θ_1^* – количество адсорбированного коксом водорода, равновесное относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений, $\left[\frac{\text{г}}{\text{г}}\right]$; θ_2^* – количество адсорбированного коксом кислорода, равновесное относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений, $\left[\frac{\text{г}}{\text{г}}\right]$; $\alpha_{H_2} = \frac{1}{6}$ грамм водорода на 1 грамм углерода при полном покрытии поверхности кокса каким-либо компонентом; $\alpha_O = \frac{4}{3}$ грамма кислорода на 1 грамм углерода при полном покрытии поверхности кокса каким-либо компонентом.

Кинетические уравнения $w(6)$ и $w(7)$ характеризуют подвижность водорода и кислорода по коксовой грануле, связанных с углеродом. Для количественных расчетов принято считать, что один атом углерода в среднем связан с одним атомом кислорода в кислород-углеродном или с двумя атомами водорода в водород-углеродном комплек-

се. При полном покрытии поверхности кокса каким-либо компонентом на 1 г углерода будет приходиться $\frac{4}{3}$ г O_2 (α_O) или $\frac{1}{6}$ г H_2 (α_H). Тогда

$$\theta_1^* = \alpha_H \cdot \theta_1; \theta_2^* = \alpha_O \cdot \theta_2 \quad (2)$$

Кинетические уравнения, аналогичные выражениям для $w(6)$ и $w(7)$, часто используют при моделировании нестационарных процессов горения в условиях адсорбции и последующей диффузии окислителя в объем твердого тела [1].

Все компоненты реакционной системы, входящие в кинетические уравнения (1) подразделяются на три группы:

№	Наименование	Обозначение
1	Углеродные комплексы на поверхности коксовых отложений	$\vec{\theta}$
2	Углеродные комплексы в объеме коксовых отложений	\vec{z}
3	Компоненты газовой фазы	\vec{x}

Степень покрытия поверхности различными комплексами ($\vec{\theta}$) определяются решением системы нелинейных алгебраических уравнений:

$$\sum_j^7 v_{ij} \omega_j = 0 \quad (i = 1, 2), \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1, \quad (3)$$

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Матрица стехиометрических коэффициентов кинетической схемы (1)

Компонент	Скорости стадий химического превращения						
	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6	w_7
$\theta_c = y[1]$	-2	0	1	0	2	1	1
$\theta_{CO} = y[2]$	2	0	-1	1	-2	0	-1
$\theta_{CH_2} = y[3]$	0	0	0	-1	0	-1	0
$O_2 = y[4]$	-1	-1	0	-1	0	0	0
$CO_2 = y[5]$	0	1	0	0	1	0	0
$CO = y[6]$	0	0	1	0	0	0	0
$H_2O = y[7]$	0	0	0	1	0	0	0
$z_{H_2} = y[8]$	0	0	0	0	0	1	0
$z_O = y[9]$	0	0	0	0	0	0	1
$q_c = y[10]$	0	1	1	0	1	0	0

Для решения прямой задачи химической кинетики необходимо определить значения констант скоростей химических реакций, зависящих от химической природы реагирующих веществ, температуры и катализатора. Она не зависит от концентраций реагирующих веществ. Константы имеют размерность обратной секунды и содержат неизвестные параметры – начальный радиус и удельную поверхность коксовых гранул.

Таблица 2. Константы кинетической модели для алюмосиликатного катализатора каталитического крекинга для семистадийной реакции

k_i	$k_i(520^\circ\text{C}), \text{c}^{-1}$	$E_i, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
k_1	0,2423	99,1
k_2	0,8772	90,8
k_3	0,6165	52,8
k_4	5,2358	50,4
k_5	4,3495	27,3
k_6	1,5637	164,5
k_7	5,3238	42,7

Начальные условия – $t = 0: q_c = q_c^0 = 0,05 \frac{\text{г}}{\text{г}}$,
 $z_1 = z_1^0 = 0,025 \frac{\text{г}}{\text{г}}, z_2 = 0$.

где q_c – текущее количество кокса на катализаторе; q_c^0 – начальное содержание кокса на катализаторе; M_c – молекулярная масса кокса, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Например, число коксовых гранул по мере выгорания остается неизменным, а убыль массы кокса обусловливается изменением их радиуса. Тогда текущая удельная поверхность и радиус коксовой гранулы будут найдены через начальные значения этих величин соотношениями:

$$S_k = S_k^0 \cdot \left(\frac{q_c}{q_c^0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

$$R_c = R_0 \cdot \left(\frac{q_c}{q_c^0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Начальная удельная поверхность коксовых гранул определяется по формуле:

$$S_k^0 = 2\pi R_0^2 m = \frac{q_c^0}{\frac{1}{3}R_0\rho_c} \quad (10)$$

Число гранул кокса обозначается m и определяется из соотношения:

$$m = \frac{q_c^0}{\frac{2}{3}\pi R_0^3 \rho_c} \quad (11)$$

Плотность нефтяного кокса варьируется в интервале от 2.04 до 2.08 $\frac{\text{г}}{\text{м}^3}$. Для нашей задачи возьмем среднее значение плотности кокса, равное 2.06 $\frac{\text{г}}{\text{м}^3}$ [10].

Согласно стехиометрической матрице (таблица 1), вычислим значения на поверхности зерна катализатора θ_i аналитически:

$-w_4 - w_6 = 0$	$\theta_1 = \frac{k_6 \cdot z_1}{\hat{R} \cdot k_4 \cdot x_1 + \alpha_H \cdot k_6}$
$2w_1 - w_3 + w_4 - 2w_5 - w_7 = 0$	$\theta_2 = \frac{\sqrt{b^2 - 4ac} - b}{2a}$
	$\theta_3 = 1 - \theta_1 - \theta_2$

Положительные числа a, b и c вычисляются по формулам:

$$a = 2 \cdot (k_5 - k_1 \cdot x_1)$$

$$b = 4 \cdot k_1 \cdot x_1 \cdot (1 - \theta_1) + k_3 + \frac{\alpha_O \cdot k_7}{\hat{R}}$$

$$c = 2 \cdot k_1 \cdot x_1 \cdot (1 - \theta_1)^2 + k_4 \cdot \theta_1 + \frac{k_7 z_2}{\hat{R}}$$

где $\alpha_O = \frac{4}{3}$; $\alpha_H = \frac{1}{6}$; $x_1 = 0,21$; $z_1 = z_{H_2} = [0,015...0,035]$; $z_2 = z_O = 0$; $z_3 = 1$;

$$\hat{R} = \frac{R_C}{R_0} = \left(\frac{q_C}{q_0}\right)^{\frac{1}{3}} = z_3^{\frac{1}{3}} = 1$$

Изменения кокса на катализаторе и объемных компонентов z_O и z_{H_2} описываются уравнением материального баланса:

$$\frac{dq_C}{dt} = -M_C \cdot S_k \cdot (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5) \tag{7}$$

При решении подобных задач необходимо воспользоваться системой дифференциальных уравнений, отображающих выражение концентраций веществ, участвующих в химических реакциях, через скорости реакций.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy[1]}{dt} = -2\omega_1 + \omega_3 + 2\omega_5 + \omega_6 + \omega_7 \\ \frac{dy[2]}{dt} = 2\omega_1 - \omega_3 + \omega_4 - 2\omega_5 - \omega_7 \\ \frac{dy[3]}{dt} = -\omega_4 - \omega_6 \\ \frac{dy[4]}{dt} = -\omega_1 - \omega_2 - \omega_4 \\ \frac{dy[5]}{dt} = \omega_2 + \omega_5 \\ \frac{dy[6]}{dt} = \omega_3 \\ \frac{dy[7]}{dt} = \omega_4 \\ \frac{dy[8]}{dt} = \omega_6 + 0,025 \cdot \left(\frac{M_C}{R_C}\right) \cdot (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5) \\ \frac{dy[9]}{dt} = \omega_7 \\ \frac{dy[10]}{dt} = -M_C \cdot S_k \cdot (\omega_2 + \omega_3 + \omega_5) \end{array} \right. \tag{8}$$

Для исследования скорости горения углерода уделялось внимание концентрации кислорода, используемого для проведения регенерации испытуемого закоксованного катализатора.

Проанализируем полученные результаты при начальной концентрации кислорода $x_1^0 = 0,089 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$ и $x_1^0 = 0,1 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$:

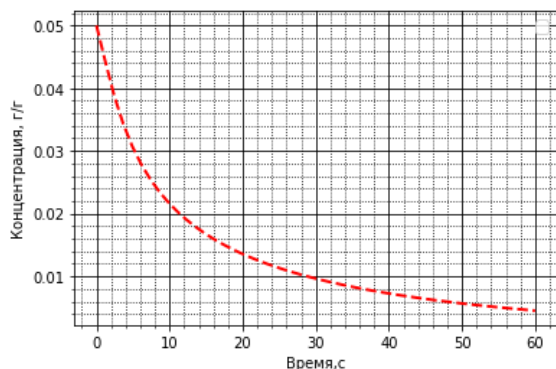


Рис. 1. Изменение концентрации кокса при концентрации кислорода $x_1^0 = 0,089 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$.

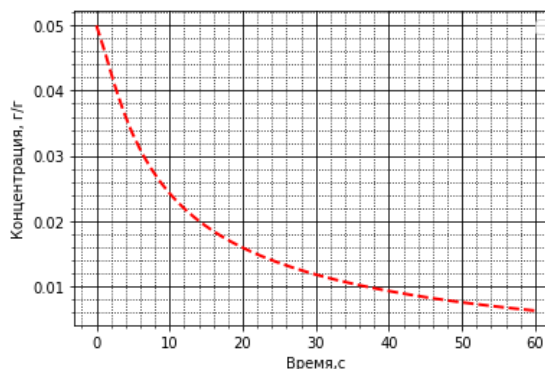


Рис. 2. Изменение концентрации кокса при концентрации кислорода $x_1^0 = 0,1 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$.

Исходя из полученных графиков, видим, что при повышении концентрации кислорода горение кокса происходит медленнее, поэтому оптимальным решением будет использование кислорода с начальной концентрацией $x_1^0 = 0,089 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$. Полный выжиг кокса происходит в момент времени $t = 165$ с за счет реагирования двух компонентов.

Для начала рассмотрим горение углерода под воздействием кислорода.

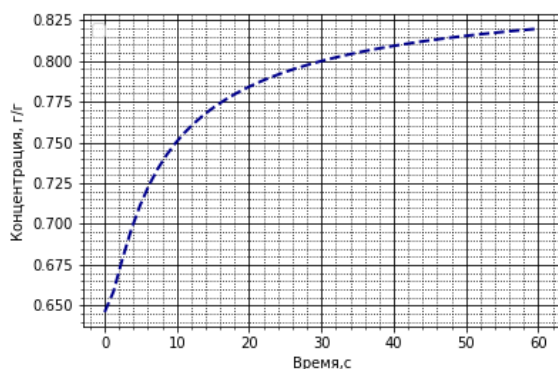


Рис. 3. Изменение концентрации углеродного комплекса.

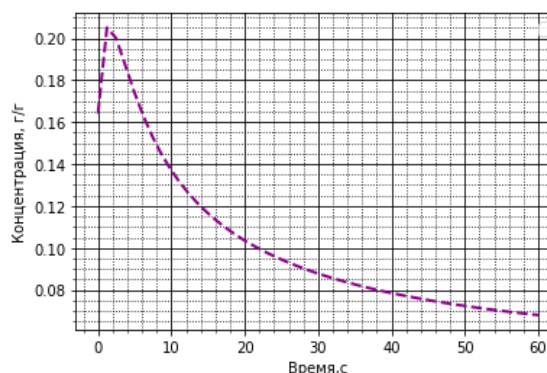


Рис. 4. Изменение концентрации кислород-углеродного комплекса.

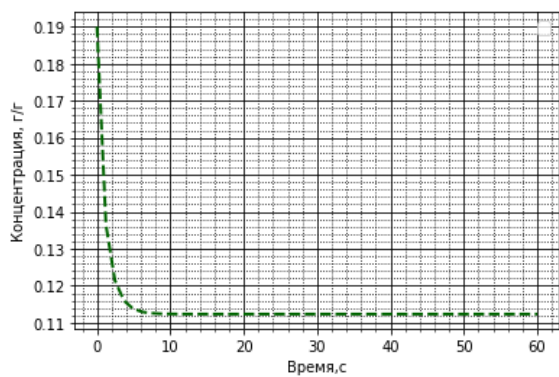


Рис. 5. Изменение концентрации водород-углеродного комплекса.

Исходя из рис. 3 видим, что в результате процесса происходит образование чистой углеродной поверхности и расход соединения кислорода с углеродом, график которого изображен на рис. 4.

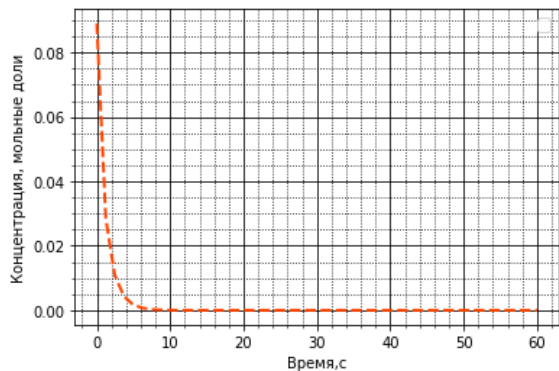


Рис. 6. Расход кислорода.

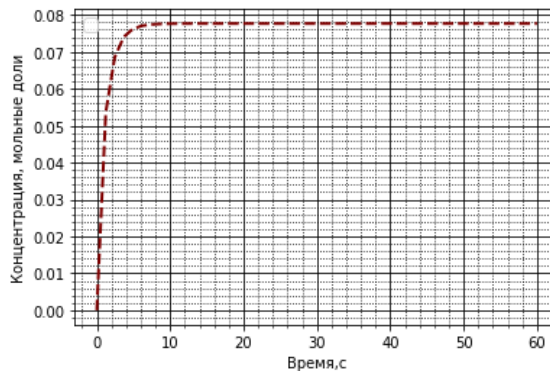


Рис. 7. Образование паров воды.

Согласно кинетической модели (1) выжига кокса за счет продувки его кислородом в результате происходит выделение оксидов углерода. Выделение угарного газа в ходе процесса невелико, что говорит о безопасности проведения процесса.

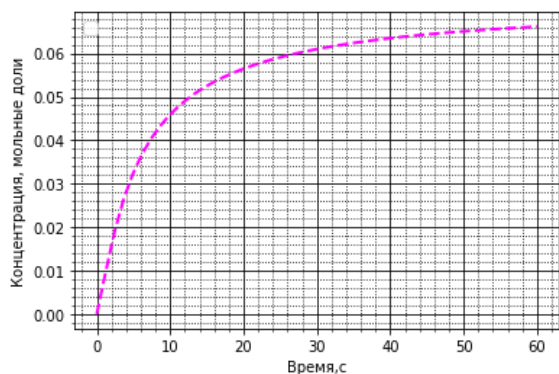


Рис. 8. Изменение концентрации углекислого газа.

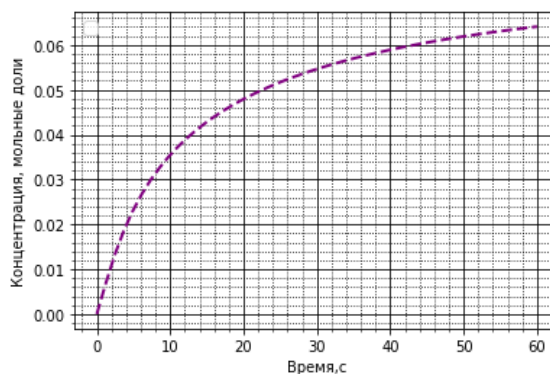


Рис. 9. Изменение концентрации угарного газа.

В результате термokatалитической обработки тяжелого нефтяного сырья происходит образование коксовых отложений, которые имеют сложную природу. В ходе процесса окислительной регенерации происходит образование водорода и кислорода в объеме коксовых отложений.

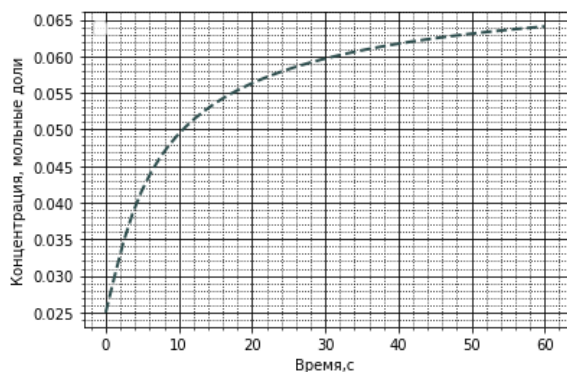


Рис. 10. Изменение концентрации водорода в объеме коксовых отложений.

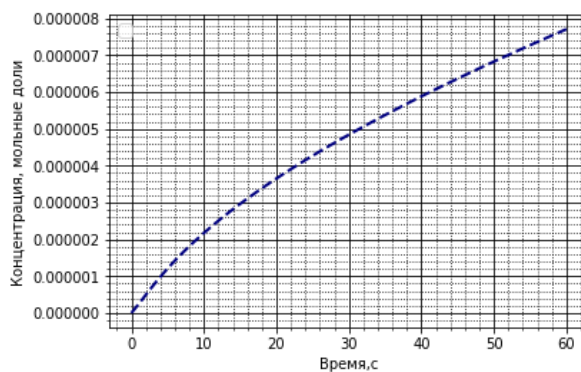
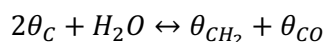


Рис. 11. Изменение концентрации кислорода в объеме коксовых отложений.

Рассмотрим процесс горения углерода при добавлении стадии, учитывающей диссоциативную адсорбцию паров воды на поверхности коксовых отложений [3].



Начальная концентрация воды принята равной начальной концентрации кислорода $x_1^0 = x_2^0 = 0,21$ [мольные доли].

По мере получения результатов, выяснили, что горение углерода осуществляется быстрее, поскольку происходит процесс распада воды на водород и кислород. Углеродный комплекс при добавлении паров воды в течение 6 секунд расходуется, после чего вновь образуется.

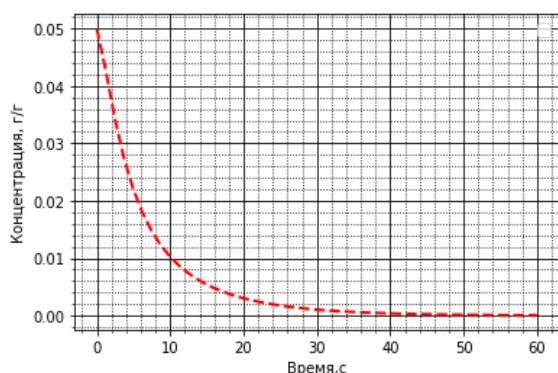


Рис. 12. Выжиг кокса.

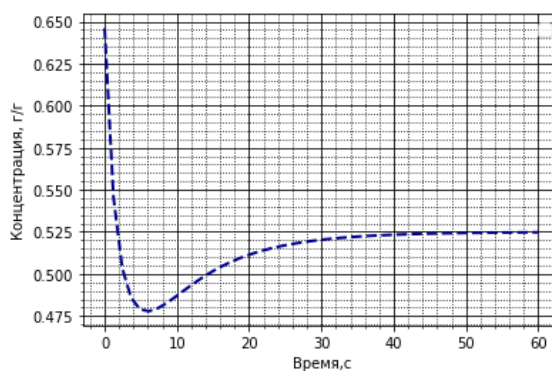


Рис. 13. Изменение концентрации чистой углеродной поверхности.

Рис. 14 показывает изменение поведения графика кислород-углеродного комплекса, характеризующийся медленным расходом, по сравнению с взаимодействием только с кислородом, и принимающим установившееся значение в момент времени 45 с при достижении концентрации $0.196 \frac{г}{г}$. Также видим, что при добавлении воды водород-углеродный комплекс образуется до момента времени 19 с и при достижении значения $0.28 \frac{г}{г}$ не изменяется.

Рис. 16 показывает полный расход воды во время проведения процесса.

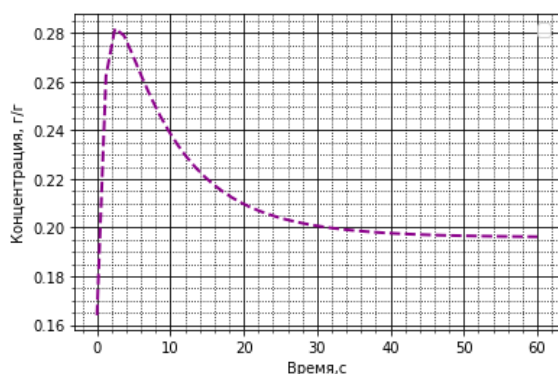


Рис. 14. Изменение концентрации кислород-углеродного комплекса.

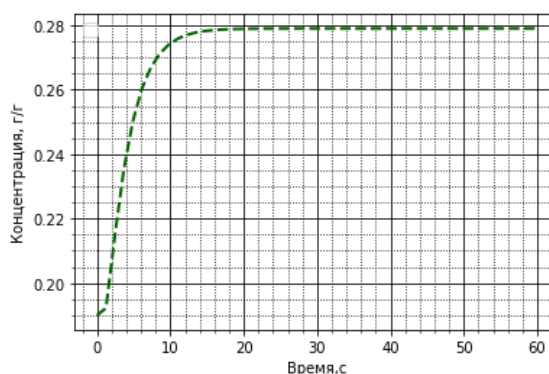


Рис. 15. Изменение концентрации водород-углеродного комплекса.

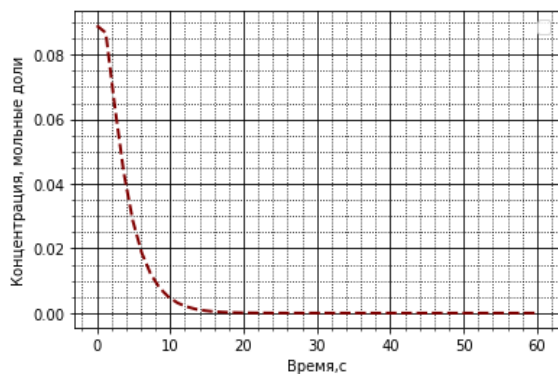


Рис. 16. Расход воды.

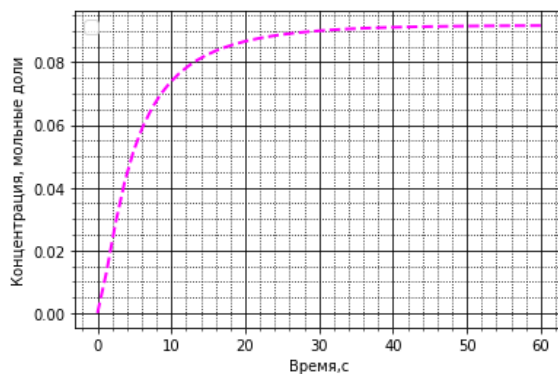


Рис. 17. Образование углекислого газа.

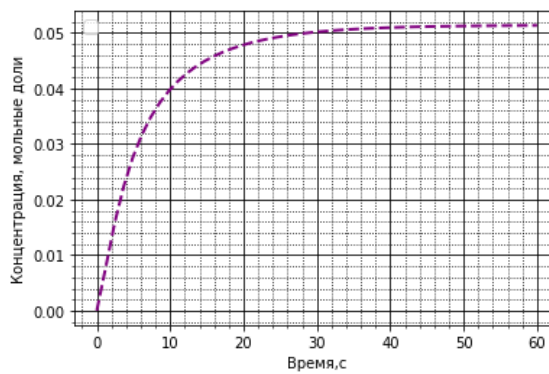


Рис. 18. Образование угарного газа.

В ходе исследования процесса выжига кокса выяснили, что добавление воды значительно ускоряет сгорания кокса с поверхности катализатора. Также установлено, что образование оксидов углерода в случае с добавлением только кислорода, а затем и паров воды остается в пределах допустимой нормы.

Литература

1. Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Кутепов Б. И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. – М.: Химия, 1987. 144 с.
2. Прокопюк, С. Г. Промышленные установки каталитического крекинга / С. Г. Прокопюк, Р. М. Масагутов. – М.: Химия, 1974. – 173 с.
3. Губайдуллин И. М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем.: дис. ... канд. ф.-м. наук: 05.13.16: утв. 22.04.96. – У., 1996. – 109 с.

Статья рекомендована к печати лабораторией математической химии Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (д-р.хим. наук, Д. Ш. Сабиоров)

Modeling the oxidative regeneration process taking into account the effect of water vapor

I. M. Gubaydullin^{1,2*}, O. V. Dubinets²

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technical University
1 Kosmonavtov, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: irekmars@mail.ru

The article is devoted to the study and modeling of the process of oxidative regeneration of coked catalysts for catalytic cracking. It is known that during heterogeneous catalytic processes, the activity of the catalysts used decreases due to the formation of coke deposits on their active surface. Therefore, the implementation of regeneration becomes an important stage that solves the problem of deactivation of catalysts. The regeneration stage is characterized by the interaction of carbon with oxygen, as well as water vapor under the influence of high temperatures. However, it should be remembered that coke burning does not start immediately after oxygen is supplied. First, an unstable intermediate compound of carbon with

oxygen accumulates. After the induction period, coke combustion occurs, accompanied by the formation of carbon monoxide and carbon dioxide. During the study, the initial concentrations of oxygen and water vapor were varied and their effect on the rate of the process was taken into account. It is very important that any industrial process does not harm the ecology of the environment, therefore it is important to monitor the gases emitted during the process. Analysis of the data shows that when water is added during regeneration, the rate of carbon combustion will be faster than when blowing with oxygen. The amount of carbon monoxide emitted when water is added is less.

Keywords: coke burning, chemical reaction, kinetic model, mathematical modeling.